

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010696642

WPI Acc No: 1996-193597/199620

XRAM Acc No: C96-061362

XRFX Acc No: N96-162210

Non-aq. electrolytic cell having larger discharge capacity at lower temp.
- comprises anode, lithium cathode and electrolytic soln. in which
trifluoro-methane lithium sulphonate is dissolved in mixed solvent

Patent Assignee: SANYO ELECTRIC CO LTD (SAOL)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 8064239 | A | 19960308 | JP 94225925 | A | 19940825 | 199620 B |

Priority Applications (No Type Date): JP 94225925 A 19940825

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan Pg | Main IPC | Filing Notes |
|------------|------|--------|-------------|--------------|
| JP 8064239 | A | 6 | H01M-010/40 | |

Abstract (Basic): JP 8064239 A

Cell has a anode, a Li cathode, an electrolytic soln., in which
trifluoro-methane Li-sulphonate is dissolved in a mixed solvent of
ethylene carbonate and diethylene carbonate and/or dimethylene
carbonate, and a separator.

USE - The cell is used for improving discharge capacity at lower
temp. of the cell.

ADVANTAGE - Discharge capacity of cell is 2 times improved at
-20deg.C.

Dwg.0/4

Title Terms: NON; AQUEOUS; ELECTROLYTIC; CELL; LARGER; DISCHARGE; CAPACITY;
LOWER; TEMPERATURE; COMPRISE; ANODE; LITHIUM; CATHODE; ELECTROLYTIC;
SOLUTION; TRI; FLUORO; METHANE; LITHIUM; SULPHONATE; DISSOLVE; MIX;
SOLVENT

Derwent Class: L03; X16

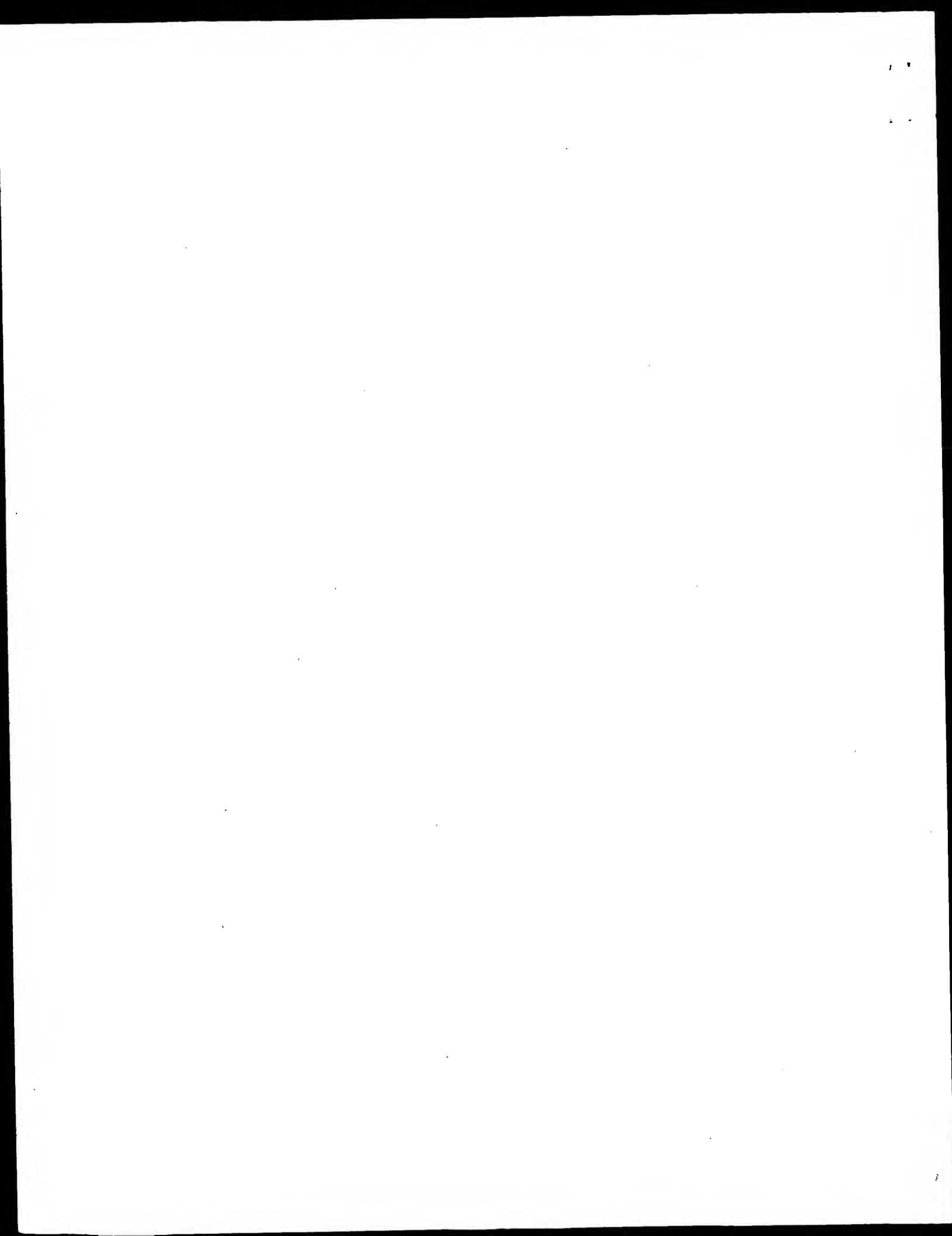
International Patent Class (Main): H01M-010/40

International Patent Class (Additional): H01M-006/16

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-E01A; L03-E01B5; L03-E01C; L03-E02; L03-E03

Manual Codes (EPI/S-X): X16-B01F1; X16-J02; X16-J08



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-64239

(43) 公開日 平成8年(1996)3月8日

(51) Int. Cl.⁹H 0 1 M 10/40
6/16

識別記号

A
A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-225925

(22) 出願日 平成6年(1994)8月25日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 小路 良浩

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 上原 真弓

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 井理士 松尾 智弘

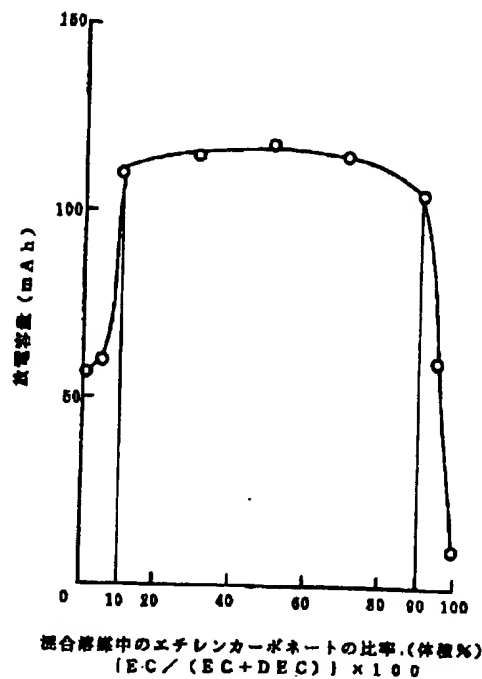
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池

(57) 【要約】

【構成】正極と、リチウムを活性物質とする負極と、非水電解液と、セパレータとを備えた非水電解液電池において、前記非水電解液として、実質的にエチレンカーボネートと、ジエチルカーボネート及び/又はジメチルカーボネートとからなる混合溶媒に、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムを溶かしてなる溶液が使用されている。

【効果】非水電解液が特定の混合溶媒及び特定の溶質からなるので、負極の表面に被膜が形成されにくく、負極の表面と非水電解液との界面の抵抗が小さい。このため、本発明電池は、低温でも大電流を取り出すことが可能であり、低温での放電容量が大きい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と、リチウムを活物質とする負極と、非水電解液と、セパレータとを備えた非水電解液電池において、前記非水電解液が、実質的にエチレンカーボネートと、ジエチルカーボネート及び／又はジメチルカーボネートとからなる混合溶媒に、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムを溶かしてなる溶液であることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項2】前記非水電解液が、実質的にエチレンカーボネート10～90体積%と、ジエチルカーボネート及び／又はジメチルカーボネート90～10体積%とからなる混合溶媒に、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムを溶かしてなる溶液である請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項3】前記リチウムを活物質とする負極が、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な物質を電極材料とするものである請求項1又は2記載の非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウムを活物質とする負極を備えた非水電解液電池に係わり、詳しくは低温特性を向上させることを目的とした非水電解液の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、リチウムを活物質とする負極を備えた非水電解液電池の非水電解液としては、例えばプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン等の比較的沸点の高い溶媒（高沸点溶媒）と、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等の比較的沸点の低い溶媒（低沸点溶媒）との混合溶媒に LiPF_6 、 LiClO_4 等の溶質を溶かしたものが使用されている。

【0003】しかしながら、これらの従来の非水電解液は負極と反応して負極の表面に被膜を形成し易いために、負極と非水電解液との界面の抵抗が大きい。このため、低温では大電流を取り出しにくくなり、それゆえ低温での放電容量が小さいという問題があった。

【0004】そこで、この問題を解決するべく鋭意研究した結果、本発明者らは、特定の溶媒及び溶質からなる非水電解液を使用すると、低温での放電容量が著しく増大することを見出した。

【0005】本発明は、かかる知見に基づきなされたものであって、その目的とするところは、非水電解液がリチウムを活物質とする負極と反応しにくいために、低温特性に優れた非水電解液電池を提供するにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る非水電解液電池（以下、「本発明電池」と称する。）は、正極と、リチウムを活物質とする負極

と、非水電解液と、セパレータとを備えた非水電解液電池において、前記非水電解液が、実質的にエチレンカーボネートと、ジエチルカーボネート及び／又はジメチルカーボネートとからなる混合溶媒に、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_3 ）を溶かしてなる溶液であることを特徴とするものである。

【0007】本発明における非水電解液としては、エチレンカーボネート10～90体積%と、ジエチルカーボネート及び／又はジメチルカーボネート90～10体積%とからなる混合溶媒に、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムを溶かしてなる溶液が好ましい。混合溶媒の両成分の体積比率が上記範囲を外れると、低温での放電容量が小さくなる。

【0008】本発明におけるリチウムを活物質とする負極としては、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な物質又は金属リチウムを負極材料とするものが例示される。リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な物質としては、 $\text{Li}-\text{Al}$ 合金、 $\text{Li}-\text{Sn}$ 合金、 $\text{Li}-\text{Pb}$ 合金等のリチウム合金； Fe_2O_3 、 Nb_2O_3 、 WO_3 等の金属酸化物；黒鉛、コークス等の炭素材料が例示される。

【0009】本発明は、負極と非水電解液との界面の抵抗を減少させるべく、リチウムを活物質とする負極と反応しにくい非水電解液を使用した点に最大の特徴を有する。それゆえ、負極材料及び非水電解液以外の電池を構成する他の部材については特に制限されない。

【0010】例えば、本発明における正極材料としては、非水電解液電池用として従来公知の種々の物質を使用することができる。正極材料の具体例としては、二酸化マンガン；リチウム含有マンガン酸化物；リチウム含有ニッケル酸化物；リチウム含有コバルト酸化物；マンガ、ニッケル及びコバルトの2種以上を含有するリチウム含有金属複合酸化物が挙げられる。

【0011】

【作用】非水電解液として、実質的にエチレンカーボネートとジエチルカーボネート及び／又はジメチルカーボネートとからなる混合溶媒に、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムを溶かしてなる溶液が使用されているので、理由は定かでないが、非水電解液と負極との反応が抑制され、負極の表面に被膜（反応生成物）が形成されにくい。このため、負極の表面と非水電解液との界面の抵抗が小さく、低温においても大電流を取り出すことが可能になる。

【0012】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0013】〔正極の作製〕正極活物質としての二酸化マンガン（ MnO_2 ）と、導電剤としての炭素粉末と、

結着剤としてのフッ素樹脂とを、重量比率80:10:10で混合して正極合剤を得た。この正極合剤を正極集電体に貼りつけた後、加圧成形して、円板状の正極を作製した。正極集電体として、ステンレス鋼板(SUS304)を使用した。

【0014】〔負極の作製〕リチウム圧延板を所定寸法に打ち抜いて円板状のリチウム金属板からなる負極を作製した。負極集電体として、ステンレス鋼板(SUS304)を使用した。

【0015】〔電解液の調製〕表1に示す種々の等体積混合溶媒に、表1に示す種々の溶質を1モル/リットルの割合で溶かして、18種の非水電解液を調製した。

【0016】〔電池の作製〕以上の正負両極及び電解液を用いて、非水電解液のみが異なる18種の非水電解液電池A1、A2(本発明電池)及びB1~B16(比較電池)を作製した(電池寸法:直径:20mm;厚さ:2.5mm)。セパレータとして、イオン透過性を有するポリプロピレン製の微孔性薄膜を用い、これに先に述べた非水電解液を含浸させた。

*

*【0017】図1は作製した非水電解液電池を模式的に示す断面図であり、図示の非水電解液電池Aは、正極1、負極2、これら両電極を離間するセパレータ3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電体7及びポリプロピレン製の絶縁パッキング8などからなる。正極1及び負極2は、非水電解液を含浸したセパレータ3を介して対向して正負両極缶4、5が形成する電池ケース内に収容されており、正極1は正極集電体6を介して正極缶4に、また負極2は負極集電体7を介して負極缶5に接続され、電池内部で生じた化学エネルギーを正極缶4及び負極缶5の両端子から電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0018】〔各電池の低温放電特性〕各電池について、 -20°C で5k Ω の定抵抗放電を行い、放電終止電圧2.0Vまで放電したときの放電容量を求めた。結果を表1に示す。

【0019】

【表1】

| 電池 | 非水電解液(等体積混合溶媒) | | 放電容量(mAh) (-20°C で5k Ω の定抵抗放電) |
|------|-------------------------------|--|--|
| | 溶媒 | 溶質 | |
| A 1 | エチレンカーボネート+ジエチルカーボネート | LiCF ₃ SO ₃ | 118 |
| A 2 | エチレンカーボネート+ジメチルカーボネート | LiCF ₃ SO ₃ | 115 |
| B 1 | エチレンカーボネート+ジエチルカーボネート | LiPF ₆ | 69 |
| B 2 | エチレンカーボネート+ジエチルカーボネート | LiBF ₄ | 33 |
| B 3 | エチレンカーボネート+ジエチルカーボネート | LiClO ₄ | 54 |
| B 4 | エチレンカーボネート+ジエチルカーボネート | LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ | 68 |
| B 5 | エチレンカーボネート+ジメチルカーボネート | LiPF ₆ | 65 |
| B 6 | エチレンカーボネート+ジメチルカーボネート | LiBF ₄ | 30 |
| B 7 | エチレンカーボネート+ジメチルカーボネート | LiClO ₄ | 52 |
| B 8 | エチレンカーボネート+ジメチルカーボネート | LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ | 60 |
| B 9 | プロピレンカーボネート+ジエチルカーボネート | LiCF ₃ SO ₃ | 84 |
| B 10 | 1,2-ブチレンカーボネート+ジエチルカーボネート | LiCF ₃ SO ₃ | 83 |
| B 11 | γ -ブチロラクトン+ジエチルカーボネート | LiCF ₃ SO ₃ | 68 |
| B 12 | スルホラン+ジエチルカーボネート | LiCF ₃ SO ₃ | 32 |
| B 13 | エチレンカーボネート+プロピレンカーボネート | LiCF ₃ SO ₃ | 44 |
| B 14 | エチレンカーボネート+1,2-ブチレンカーボネート | LiCF ₃ SO ₃ | 43 |
| B 15 | エチレンカーボネート+ γ -ブチロラクトン | LiCF ₃ SO ₃ | 36 |
| B 16 | エチレンカーボネート+スルホラン | LiCF ₃ SO ₃ | 11 |

【0020】表1に示すように、本発明電池A1、A2は低温での放電容量が110mAh以上と大きいのに対して、比較電池B1~B16は同放電容量が極めて小さい。このことから、溶媒として、エチレンカーボネート(EC)と、ジエチルカーボネート(DEC)及び/又はジメチルカーボネート(DMC)との混合溶媒を、また溶質としてトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを使用することにより、低温での放電特性が大幅に改善されることが分かる。

【0021】〔混合溶媒中のエチレンカーボネートの比率と低温放電特性の関係〕エチレンカーボネート、ジエ

※チルカーボネート、又は、これらを種々の比率で混合して得た混合溶媒に、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムを1モル/リットルの割合で溶かして非水電解液を調製した。次いで、これらの各非水電解液を使用したこと以外は先の製造例と同様にして、9種の非水電解液電池を組み立てた。

【0022】また、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、又は、これらを種々の比率で混合して得た混合溶媒に、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムを1モル/リットルの割合で溶かして非水電解液を調製した。次いで、これらの各非水電解液を使用したこと以外

5

は先の製造例と同様にして、9種の非水電解液電池を組み立てた。

【0023】さらに、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、又は、これらを種々の比率で混合して得た混合溶媒に、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムを1モル/リットルの割合で溶かして非水電解液を調製した。次いで、これらの各非水電解液を使用したこと以外は先の製造例と同様にして、21種の非水電解液電池を組み立てた。

【0024】各電池について、 -20°C で5k Ω の定抵抗放電を行い、放電終止電圧2.0Vまで放電したときの放電容量を求めた。結果を図2、図3又は図4に示す。

【0025】図2及び図3は、混合溶媒中のエチレンカーボネートの比率と低温での放電容量の関係を、縦軸に放電容量(mAh)を、また横軸に下式で算出される混合溶媒中のエチレンカーボネートの比率(体積%)をとって示したグラフである。

【0026】混合溶媒中のエチレンカーボネートの比率(体積%) = {エチレンカーボネートの体積 / (エチレンカーボネートの体積 + ジエチルカーボネート又はジメチルカーボネートの体積)} $\times 100$

【0027】図2及び図3より、混合溶媒中のエチレンカーボネートの好適な比率は、10~90体積%、より好適な比率は30~70体積%であることが分かる。

【0028】また、図4は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒の組成を三角図にプロットし、その比、EC:DE C:DMCを括弧内に示したものである。図4において各混合溶媒の組成は、プロットした各点から線分AB、BC及びCAに平行線を引いたときの、線分AB、BC及びCAとの交点で表される。各電池の低温での放電容

6

量(mAh)を図4中に示す。

【0029】図4より、エチレンカーボネートとジエチルカーボネート又はジメチルカーボネートとの2成分系の混合溶媒を用いた場合はもとより、これら3成分を全て用いた3成分系の混合溶媒を用いた場合においても、混合溶媒中のエチレンカーボネートの比率は10~90体積%(図4中に斜線を施した部分)とすることが好ましいことが分かる。

【0030】叙上の実施例では本発明を扁平型の非水電解液電池に適用する場合を例にして説明したが、電池の形状に特に制限はなく、本発明は円筒型、角型等、種々の形状の非水電解液電池に適用し得るものである。

【0031】

【発明の効果】非水電解液が特定の混合溶媒及び特定の溶質からなるので、負極の表面に被膜が形成されにくく、負極の表面と非水電解液との界面の抵抗が小さい。このため、本発明電池は、低温でも大電流を取り出すことが可能であり、低温での放電容量が大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作製した扁平型の非水電解液電池の断面図である。

【図2】混合溶媒中のエチレンカーボネートの比率と低温での放電容量の関係を示すグラフである。

【図3】混合溶媒中のエチレンカーボネートの比率と低温での放電容量の関係を示すグラフである。

【図4】混合溶媒中の各溶媒の比率と低温での放電容量の関係を示した三角図である。

【符号の説明】

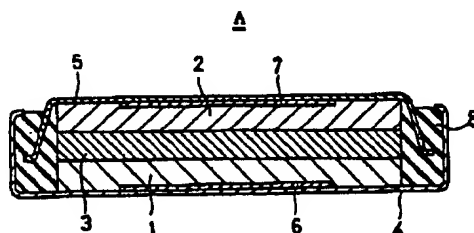
A 非水電解液電池

1 正極

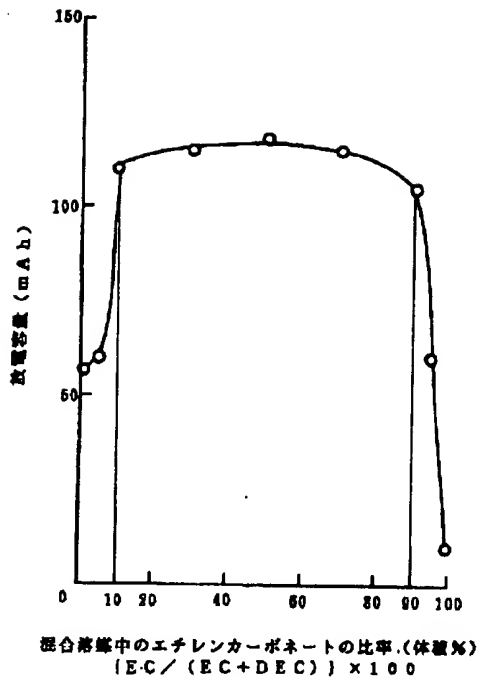
2 負極

3 セパレータ

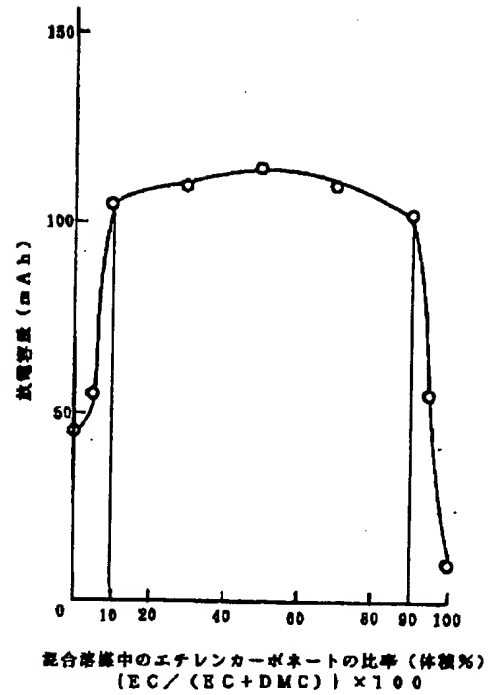
【図1】



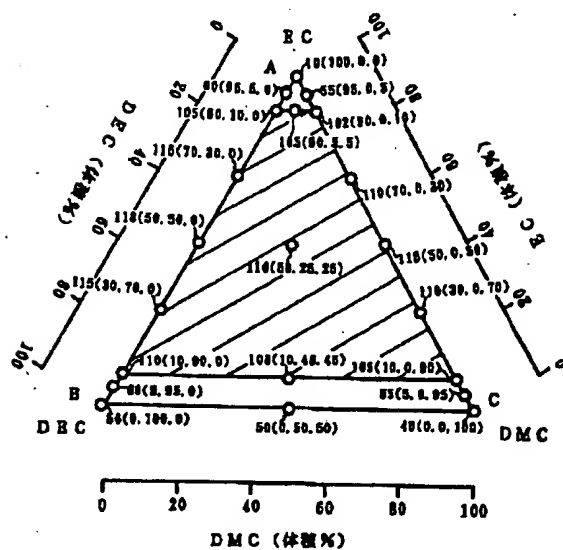
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 斎藤 俊彦
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内